

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-073293

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl.

C30B 15/10
C03B 20/00
C30B 15/04
C30B 29/06
H01L 21/208

(21)Application number : 07-123556

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD
SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1995

(72)Inventor : SATO WATARU
SAKURADA MASAHIRO
OTA TOMOHIKO
KENMOCHI KATSUHIKO

(30)Priority

Priority number : 06154576 Priority date : 06.07.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF SILICON SINGLE CRYSTAL AND QUARTZ GLASS CRUCIBLE USED THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the OSF secular change of a silicon single crystal by Czochralski method.

CONSTITUTION: A quartz glass crucible is formed so that the Al concn. in the depth direction from the internal surface is 40-500ppmw in average concn. from the internal surface to 30 μ m depth, <40ppmw in average concn from 30 μ m to 1mm and the Cu concn. from the internal surface to the external surface is \leq 0.5ppmw and a N-type silicon single crystal is pulled up by using the crucible by Czochralski method. And when a quartz glass crucible formed so that the Al concn. in the depth direction is <40ppmw in average concn. from the internal surface to 30 μ m depth is used, Al is doped to produce a silicon single crystal having the same Al concn. as the case that the quartz glass crucible is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3195889

[Date of registration] 01.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the manufacture approach of the silicon single crystal by the Czochralski method, average concentration 40 - 500ppmw, and 30 micrometers are exceeded for aluminum concentration in the depth direction from the internal surface of a quartz-glass crucible in 30 micrometers from an internal surface, average concentration to 1mm is set to less than 40 ppmws, and it is the average concentration from an internal surface to an outside surface about the concentration of Cu. The manufacture approach of the silicon single crystal characterized by using the quartz-glass crucible which is 0.5 or less ppbws.

[Claim 2] It is the manufacture approach of the N type silicon single crystal by the Czochralski method, and average concentration 40 - 500ppmw, and 30 micrometers are exceeded for aluminum concentration in the depth direction from the internal surface of a quartz-glass crucible in 30 micrometers from an internal surface, average concentration to 1mm is set to less than 40 ppmws, and it is the average concentration from an internal surface to an outside surface about the concentration of Cu. The manufacture approach of the N type silicon single crystal characterized by using the quartz-glass crucible which is 0.5 or less ppbws.

[Claim 3] The doping agent in the manufacture approach of the N type silicon single crystal by the Czochralski method is the manufacture approach of the silicon single crystal according to claim 2 characterized by being P (Lynn).

[Claim 4] In the quartz-glass crucible used for manufacture of the silicon single crystal by the Czochralski method, average concentration 40 - 500ppmw, and 30 micrometers are exceeded for aluminum concentration in the depth direction from the internal surface of a quartz-glass crucible in 30 micrometers from an internal surface, average concentration to 1mm is set to less than 40 ppmws, and it is the average concentration from an internal surface to an outside surface about the concentration of Cu. Quartz-glass crucible characterized by being 0.5 or less ppbws.

[Claim 5] The manufacture approach of the silicon single crystal characterized by doping aluminum in the manufacture approach of the silicon single crystal by the Czochralski method so that the silicon single crystal which is the same aluminum concentration as the case where a quartz-glass crucible according to claim 4 is used may be manufactured in case aluminum concentration in the depth direction from the internal surface of a quartz-glass crucible uses the quartz-glass crucible which is less than 40 ppmw of average concentration in the range of 30 micrometers from an internal surface.

[Claim 6] the manufacture approach of the silicon single crystal according to claim 5 characterize by to compute by find the aluminum weight W elute in silicon melt from the crucible ask for the range of the amount of aluminum to dope from a bottom type in the manufacture approach of the silicon single crystal by the Czochralski method in case aluminum concentration in the depth direction from the internal surface of a quartz glass crucible use the quartz glass crucible which be less than 40 ppmw of average concentration in the range of 30 micrometers from an internal surface .

The consistency C of the elution thickness ρ :quartz-glass crucible of the touch-area t:quartz-glass crucible of $W=A \times t \times \rho \times C$ however the aluminum weight A:silicon melt eluted in silicon melt from W:crucible, and a quartz-glass crucible: Surface aluminum concentration of a quartz-glass crucible

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the quartz-glass crucible used for the manufacture approach of a silicon single crystal and this by the Czochralski method.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the Czochralski method (Czochralski method), the so-called oxidation induction stacking fault (henceforth OSF) may occur in the silicon single crystal which was able to be pulled up from the silicon melt in a quartz-glass crucible. In order for this OSF to bring about various failures in subsequent integrated-circuit-device manufacture and to reduce the manufacture yield of an integrated circuit device remarkably, a silicon single crystal which OSF does not generate completely is desired. In recent years, it can be told by high grade-ization of a use quartz-glass crucible etc. that generating of OSF is decreasing considerably to high-grade-izing of raw material slack polycrystalline silicon, high-grade-izing of the interior material of a furnace, an improvement of raising conditions, and a pan.

[0003] However, an N type silicon single crystal (generally with an N type silicon single crystal) It sets to say the silicon single crystal which doped the dopant of V groups, such as P, Sb, and As. In spite of having not accepted generating of OSF at all by initial OSF inspection after crystal raising When it saved in ordinary temperature in the state of the ingot for a long period of time (for example, one month), the interesting phenomenon (henceforth OSF aging) said that OSF may occur frequently by subsequent OSF inspection was discovered. The minute impurities with which this is contained in a silicon single crystal were considered for being gradually spread during ordinary temperature preservation, condensing, and forming the generating nucleus of OSF. Then, when a silicon single crystal ingot was saved, it proposed at a header and the point that it was solvable by carrying out cold storage or carrying out cutting processing at an early stage (publication number No. 58800 [five to]).

[0004] However, this invention proposed previously is a technique which controls OSF aging to the last, and in order to obtain the N type silicon single crystal which does not start OSF aging and which OSF does not generate completely, it must remove the cause of making OSF aging starting. Moreover, by invention proposed previously, cost starts carrying out cold storage and a big problem arises in production planning or wafer Conservation Act by carrying out early cutting processing.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Even if it carries out the mothball of the technical problem which this invention tends to solve in metaphor ordinary temperature in view of the above-mentioned trouble, it is to obtain the N type silicon single crystal by the Czochralski method which OSF aging does not happen, namely, OSF does not generate completely.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention person observed the generation source of the metal impurity first introduced into the silicon single crystal by the Czochralski method. Although various things were examined as a generation source of an impurity until now, since it pulled up with raw material polycrystalline silicon and high grade-ization of internal insulation progressed in recent years, although it is a minute amount, it turned out that it is in the situation that the quartz-glass crucibles to which the impurity is included and an internal-surface layer is eluted in silicon melt are the main sources of an impurity. Then, this invention person investigated various relation between OSF aging and the dross inclusion of the used quartz-glass crucible. Consequently, with 1Cu concentration, since there is forward correlation, average concentration this element That it being necessary to be 0.5 or less ppbws and 2aluminum are required, and should not just only be contained the early stages of raising -- the

thing of an initial complement which the whole quantity needs to melt mostly, and 3 -- about the impurity which especially the thing for which said these two conditions are satisfied was important, and others investigated by the concentration in the quartz-glass crucible generally used with the current Czochralski method (1 or less ppmw of impurity element each), it found out having not correlated.

[0007] Then, this invention person does not say that what is necessary is just only the thing of a high grade, makes it reduction-ize about the average concentration of 1Cu to the conventional quartz-glass crucible, suggests using the quartz-glass crucible made into high concentration only [near the internal surface of a crucible] about the concentration of 2aluminum, and came to complete this invention.

[0008] A deer is carried out. The summary of this invention the concentration of aluminum in 30 micrometers from an internal surface Average concentration 40 - 500ppmw, 30 micrometers is exceeded, average concentration to 1mm is set to less than 40 ppmws, and it is the average concentration from an internal surface to an outside surface about the concentration of Cu. It is the quartz-glass crucible characterized by being referred to as 0.5 or less ppbws. And it is a thing called the manufacture approach of the N type silicon single crystal characterized by using this quartz-glass crucible in the approach of manufacturing an N type silicon single crystal, with the Czochralski method. Moreover, it sets to the manufacture approach of the silicon single crystal by the Czochralski method. In case aluminum concentration in the depth direction from the internal surface of a quartz-glass crucible uses the quartz-glass crucible which is less than 40 ppmw of average concentration in the range of 30 micrometers from an internal surface This aluminum concentration in 30 micrometers from an internal surface Average concentration 40 - 500ppmw, As the silicon single crystal which is the same aluminum concentration as the case where the quartz-glass crucible which exceeded 30 micrometers and set average concentration to 1mm to less than 40 ppmws is used is manufactured, it is a thing called the manufacture approach of the silicon single crystal characterized by doping aluminum. This is the manufacture approach of the silicon single crystal specifically characterized by computing by finding the aluminum weight W eluted in silicon melt from the crucible asked for the range of the amount of aluminum to dope from a bottom type (1).

$W = A \times t \times \rho \times C \dots (1)$

However, the consistency C of the elution thickness rho:quartz-glass crucible of the touch-area t:quartz-glass crucible of the aluminum weight A:silicon melt eluted in silicon melt from W:crucible, and a quartz-glass crucible: Surface aluminum concentration of a quartz-glass crucible [0009] It explains to a detail further about this invention below. High grade-ization will be attained by the time the result satisfied mostly is obtained, in order for the impurity level of the conventional quartz-glass crucible to prevent generating of the first stage OSF (refer to Table 1). However, OSF aging in an N type silicon single crystal cannot be prevented. So, in this invention, manufacture of the N type silicon single crystal with which OSF aging does not happen is enabled by attaining high grade-ization about Cu to the conventional quartz-glass crucible, and considering as high concentration only [near the crucible internal surface] about aluminum.

[0010]

[Function] In order to prevent OSF aging so that drawing 1 may show, it is necessary to decrease the average concentration of Cu. However, average concentration of Cu It turns out that OSF aging may happen also as a high grade extremely with 0.5 or less ppbws. Then, it turned out that aluminum concentration and OSF aging of an inner surface in a quartz-glass crucible have negative correlation, and there is an operation whose aluminum controls OSF aging as shown in the place and drawing 2 which were further investigated in the detail. The theory of this phenomenon is the average concentration of Cu, in order to become like drawing 3 and to prevent OSF aging completely, when the result of OSF aging and the relation of aluminum-Cu concentration are investigated although it is not clear for the moment. 40 or more ppmws, then a good thing became clear the concentration of 0.5 or less ppbws and aluminum.

[0011] This means that the specified quantity, then the N type silicon single crystal which does not start OSF aging completely are obtained in the amount of aluminum which the amount of Cu in an N type silicon single crystal is decreased, and the diffusion and the amount of condensation are decreased, and controls this. So, in this invention, when did not decrease the impurity of a quartz-glass crucible uniformly, high purification was measured about Cu (0.5ppbw following), and it maintained at constant value about aluminum or the quartz crucible did not contain such aluminum, we decided to dope aluminum for compensation of the part intentionally. However, as for aluminum, in N type silicon single crystal manufacture, it is not desirable to exist so much from problems, such as resistance control, in order to act as a p-type dopant to a silicon single crystal. Therefore, it is necessary to hold down to the limit which does not have a bad influence on N type silicon single crystal manufacture, therefore it good for the depth direction about aluminum 40 - 500ppmw and to exceed 50 - 150ppmw and 30 micrometers preferably, and to keep it

desirable to 10 or less ppmws extent less than 40 ppmw of average concentration in the part to 1mm with the average concentration to 30 micrometers, from an internal surface. moreover, the case where a quartz-glass crucible does not contain such aluminum, but the average concentration of aluminum is less than 40 ppmws -- **** (for example, a synthetic quartz crucible, the thing which etched the internal-surface segregation layer of a crucible conventionally (refer to JP,63-166791,A).) -- we decided to dope aluminum intentionally conventionally at the internal surface of a quartz crucible that a difference with the concentration (40 - 500ppmw) of aluminum by which segregation content is carried out should be compensated. In addition, in the range of the concentration which a quartz-glass crucible contains conventionally about impurities other than Cu and aluminum at this invention, since OSF aging and correlation are not seen, although not asked [that high grade-ization is further measured as they are a quartz-glass crucible and this level conventionally, and], it is desirable that it is a high grade.

[0012] Here, about the content concentration of Cu, the concentration in the whole quartz-glass crucible poses a problem, and the concentration in the quartz-glass crucible internal-surface layer which dissolves by single crystal raising termination with the Czochralski method, and distribution pose a problem about aluminum. Although it is not spread in raising of the single crystal by the Czochralski method, and within a quartz-glass crucible and change does not arise in the content concentration distribution before and after use of a quartz-glass crucible about aluminum, Cu is diffused within a quartz-glass crucible, and it is before and after use of a quartz-glass crucible, and is because concentration distribution changes. Therefore, although what is necessary is to segregate only in a quartz-glass crucible internal-surface layer about aluminum in order to attain the purpose of this invention, it is necessary to reduce the concentration of the whole quartz-glass crucible about Cu (refer to JP,4-108683,A).

[0013] Next, the process of the quartz-glass crucible of this invention is described. In order to have high-grade[super-]-ized the conventional quartz-glass crucible (product made from a natural quartz), the aluminum deposited during crucible melting needed to be removed in the internal-surface layer of a crucible. This is as being indicated by JP,63-166791,A. Since the cause of an internal-surface segregation was unknown, it could not but remove later, without the ability avoiding generating. Thus, as a process of the high grade quartz-glass crucible used for the Czochralski method, generally living rock English raw material powder is high-grade-ized, and removing the element which carries out surface segregation during shaping melting at a back process, and high-grade[super-]-izing is known. this invention person made the living rock English glass crucible of a high grade as an experiment as mentioned above infinite.

Furthermore, the synthetic quartz glass crucible which is a high grade was also prepared, and the N type silicon single crystal was pulled up. Then, as a result of are contrary to anticipation, discovering that these crucibles have damage in OSF aging rather and studying the reason, the aluminum deposited on an internal-surface layer contributes to control of OSF aging, and it found out that it was better to leave a crucible. Furthermore, before what is necessary's not being just not to be simply, being in the place of less than about 30 micrometers of a surface and starting raising of a single crystal, the knowledge of having shifted to silicon melt was carried out. Although it is required about other elements to be a high grade, of course, as a generality, the direction of a high grade does not say that it is good, and especially Cu Although that they are 0.5 or less ppbws manufactures an N type silicon single crystal, it found that they were indispensable conditions.

[0014] In the ambient atmosphere which contains a halogen after fluoric acid and a nitric acid wash natural Xtal powder (for example, mixed ambient atmosphere of HCl and Cl₂) From 1,000 degrees C If it heats at 1,300 degrees C and washes by fluoric acid further again, Cu concentration It becomes the high grade Xtal powder of 0.3 or less ppbws. At this time, 3b group elements like aluminum do not decrease in number. For example, even if aluminum processes the raw material which is 12ppmw(s) before said processing, the concentration of aluminum does not change. It is the element with which especially alkali metal, Cu, Fe, nickel, etc. are purified. It fabricates in the mold which rotates this high grade Xtal powder around vertical axes, and if melting vitrification is heated and carried out from the inside, a quartz-glass crucible will be obtained. A crucible front face If a crucible is manufactured at about 2,200 degrees C, aluminum average concentration of 30 micrometers will be condensed from an internal surface to 50ppmw extent. If heating is continued 5 minutes or more at 2,300 degrees C, aluminum concentration will increase gradually, and it is 300ppmw. It reaches by extent. If heating becomes in 30 minutes or more, probably because aluminum will be spread inside, aluminum concentration of a place deep 40 micrometers or more also increases, and the effectiveness of this invention is not demonstrated enough. Since the amount of charges changes according to the aperture of a crucible and the required amount of surface segregation also changes, it is necessary to optimize the temperature and time amount of crucible melting.

[0015] In this invention, aluminum of a desired amount is incorporated by the molten metal even before raising initiation of a single crystal, and since it is the need that this concentration does not increase extremely after that, aluminum needs to be concentrating on less than about 30 micrometers of inner surface layers which a quartz crucible dissolves before silicon single crystal raising initiation. In this way, although the quartz crucible which aluminum segregated in about 30 micrometers of inner surface layers of this invention can be obtained, since the segregation internal surface of a quartz-glass crucible needs to be dissolving to the thickness even before starting raising of a single crystal when thick although the thickness of a segregation layer does not care about a part thinner than 30 micrometers, accommodation of lengthening dissolution time amount of polycrystalline silicon slightly is needed. What is necessary is in short, just to dissolve all segregation layers by raising initiation of a single crystal.

[0016] Moreover, in the living rock English glass crucible which removed all the surface segregation that does not have the segregation of aluminum in an internal surface, and the synthetic quartz glass crucible to which only less than 40 ppmws contain aluminum with the average concentration to 30 micrometers in the depth direction primarily, the quartz-glass crucible of this invention can also be manufactured by attaching the layer which contained aluminum of a desired amount in the internal surface by the doping method. Since the coating film does not exfoliate at this time, about membranous thickness, about 5 micrometers is desirable. In case it is filled up with 1 polycrystal raw material into a quartz-glass crucible, after the method of putting in aluminum doping agent to the bottom of this crucible and 2 silicon raw materials dissolving and becoming melt as a doping method, there are two kinds of approaches with the approach of supplying using doping agent injection equipment. It is better to put in the doping agent to the bottom of a quartz-glass crucible at the time of raw material restoration of 1, since powder will disperse if powdered aluminum is suitable as a doping agent since the dissolution is also quick, and it supplies with doping agent injection equipment.

[0017] Calculation of aluminum weight which a dope takes is performed by the following approaches. aluminum weight eluted in silicon melt from crucible is $W = A \times t \times \rho \times C$ (1)

It is computed by carrying out. however, W: -- the surface aluminum concentration of the consistency C: quartz-glass crucible of the elution thickness ρ : quartz-glass crucible of the touch-area t: quartz-glass crucible of the aluminum weight A: silicon melt eluted in silicon melt from crucible, and a quartz-glass crucible -- here -- $t = 30$ micrometers and C -- 40 - 500ppmw then, the depth direction from an internal surface -- the aluminum average concentration 40 to 30 micrometers - 500ppmw it is -- the range of aluminum weight eluted in silicon melt from crucible is called for. aluminum weight which a dope takes from this value is calculated.

[0018] In addition, since the ratio of ***** and the molten-bath volume will change if the aperture of a quartz-glass crucible changes, it cannot be overemphasized that a design change is carried out so that the concentration of aluminum in a molten bath may be a predetermined value. Moreover, even if it uses the quartz-glass crucible of this invention not only for raising of an N type silicon single crystal but for raising of a P type silicon single crystal, it does not produce un-arranging at all.

[0019]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained per the example of representation. (Examples 1 and 2, examples 1 and 2 of a comparison) Four kinds of quartz-glass crucibles (18"phi) were prepared first. Two are the quartz-glass crucible of this invention, and one of them is HCl and Cl₂. High grade Xtal powder processed at / 1,200 degree C among the mixed ambient atmosphere The crucible which carried out melting vitrification and which was manufactured at 2,230 degrees C (example 1: those with internal-surface layer aluminum segregation, $Cu \leq 0.5ppb$), The crucible (example 2) and another living rock English glass crucible of the former two (the example 1 of a comparison: those with internal-surface layer aluminum segregation, $Cu > 0.5ppb$) to which another carried out the coat of the aluminum dope silica to the internal surface of a synthetic quartz glass crucible with the sol gel process, It is a synthetic quartz glass crucible (the example 2 of a comparison: internal-surface layer aluminum segregation nothing, $Cu < 0.5ppb$). Such content high impurity concentration was shown in Table 1.

[0020] In addition, measurement of aluminum concentration in a quartz-glass crucible was eluted [internal surface] in 30 micrometers in thickness in fluoric acid 38%, measured aluminum and Si in this solution by atomic absorption spectrophotometry, and asked for aluminum concentration in 30 micrometers in thickness by count. Furthermore, 1mm in thickness of a crucible internal surface was started, and it asked for the bulk concentration of aluminum about the sample which removed 30 micrometers of a front face by fluoric acid. Moreover, measurement of Cu, B, nickel, Fe, Cr, Na, K, and Li was asked with the average concentration about all the samples included from a crucible internal surface to an outside surface.

[0021]

[Table 1]

(A1以外はppbw)

	A1 (ppmw)		Cu	B	Ni	Fe	Cr	Na	K	Li	初 期	O S F
	内表面 ～30μm	バルク									O S F	経時変化
従来石英ルツボ 一般純度(*1)	(12)		>0.5	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	×
比較例 1 (従来天然石英ルツボ)	250	6	1.0	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	×
比較例 2 (合成石英ルツボ)	<1	<1	0.4	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	△
実施例 1 (天然石英ルツボ)	102	5	0.5	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	○
実施例 2 (合成石英ルツボ)	80	<1	0.3	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	○

A1のバルク濃度は30μm～1mmの平均濃度

(○:発生せず ×:発生)

Cu、B、Ni、Fe、Cr、Na、K及びLiの濃度はルツボ全体の平均濃度

*1:一般純度はルツボ全体の平均濃度を示した

[0022] Using said four kinds of quartz-glass crucibles, based on the general Czochralski method, the N type silicon single crystal (60kg charge of raw material polycrystalline silicon, 45kg single crystal raising, P dope, the diameter of 6 inches, bearing <100>) was pulled up, and it investigated how an OSF consistency would change with time, respectively. In addition, in order to remove the effect of an impurity based on the reason of those other than a quartz-glass crucible, the super-high grade article was used about raw material polycrystalline silicon and the interior material of a furnace.

[0023] and four sorts of each silicon single crystal ingots which were able to be pulled up from said four kinds of quartz-glass crucibles are pulled up, and it is immediately shown in drawing 4 the back -- as -- five blocks -- dividing -- blocks 1, 2, 3, 4, and 5 -- it was alike, respectively, the following processing was performed, and the OSF consistency was measured.

[0024] from 800 degree C after slicing to 2mm thickness immediately after division and carrying out mirror plane processing of the front face about block 1 a temperature up is carried out by 10 degrees C of temperature gradients, and min to 1,200 degrees C -- 1,200 degree C -- setting -- sentiment O2 The bottom of a condition for 100 minutes -- holding -- subsequently -- temperature gradient 1.5 degrees C / min The temperature was lowered at 800 degrees C, and, subsequently it cooled and took out to ordinary temperature. Then, fluoric acid removed the oxide film, it dipped for 2 minutes into SEKOETCHINGU liquid, SEKOETCHINGU was performed, and the OSF consistency was measured with the optical microscope. Data were made into the MAX value of total measured value, and made this the initial value of the generating consistency of OSF.

[0025] About blocks 2, 3, 4, and 5, after slicing blocks 2, 3, 4, and 5 to 2mm thickness after two weeks, four weeks, and six-week neglect, respectively with ordinary temperature (23 degrees C) and carrying out mirror plane processing of the front face, the same processing as block 1 was carried out, and the generating consistency of OSF was measured. And in each, the MAX value of total measured value was used as data, and what plotted the value which deducted the initial value of an OSF generating consistency from this value as time series data was shown in drawing 5.

[0026] (Example 3) in order to use the synthetic quartz glass crucible (example 2 of a comparison) whose aluminum average concentration to 30 micrometers is less than 40 ppmws in the depth direction from an internal surface -- first -- the aluminum average concentration 40 - 500ppmw it is -- the aluminum weight W eluted in silicon melt from crucible is computed. When 55kg silicon melt is held by 18" quartz crucible, it sets at an above-mentioned ceremony (1). Elution thickness [the touch area 2 of A= 3218.82cm, and] of t= 30 micrometers = 3x10 to 3 cm, supposing it considers as consistency rho=2.3 g/cm3 and is aluminum concentration C=40ppmw=4x10⁻⁵ further -- W=AxtxrhoxC= -- 0.89mg will be computed with W= 11.13mg again, supposing it is aluminum concentration C=500ppmw =5x10⁻⁴. That is, the crucible whose surface aluminum concentration is 40 - 500ppmw showed that the range of the aluminum weight W eluted in silicon melt was about 0.89mg - 11.13mg. Since synthetic quartz glass does not have the segregation of aluminum as above-mentioned, what is necessary will be just to throw in the high grade powder of aluminum

equivalent to the weight of this range in a synthetic quartz glass crucible (example 2 of a comparison).

[0027] N type OSF aging was beforehand seen whether arise into the crystal which pulled up completely like the example 2 of a comparison except having doped high grade aluminum(configuration: powder and purity:99.99 %, main dross-inclusion:Si 2×10^{-4} %, Cu 2×10^{-4} %)4mg in the synthetic quartz glass crucible (Cu<0.5ppb) with raw material polycrystalline silicon.

[0028] Although growth of a large OSF consistency was seen by OSF inspection four weeks after in the examples 1 and 2 of a comparison so that drawing 5 might show, growth of OSF is not seen at all by inspection six weeks after as the crystal by the quartz-glass crucible (examples 1 and 2) of this invention. Especially, as the crystal of a synthetic quartz glass crucible (example 2 of a comparison), although there is little Cu concentration as shown in the data of Table 1, growth of OSF is seen. Moreover, in the phase which passed for six weeks, when aluminum is conventionally doped just like a crucible, unlike the example 2 of a comparison which similarly uses a crucible as synthetic quartz and by which aluminum is not doped, OSF aging does not happen at all, so that drawing 6 may show.

[0029]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the silicon single crystal of this invention, and the quartz-glass crucible, OSF aging of the N type silicon single crystal by the Czochralski method can be prevented completely. Therefore, since [when the manufacture yield of a silicon single crystal improves as a result] improvement in the manufacture yield of an integrated circuit device is measured, it ** to reduction of cost. Preservation of an N type silicon single crystal is still easier, and since reduction of storage cost and proper product inventory control can be performed, production planning also becomes easy.

[Translation done.]

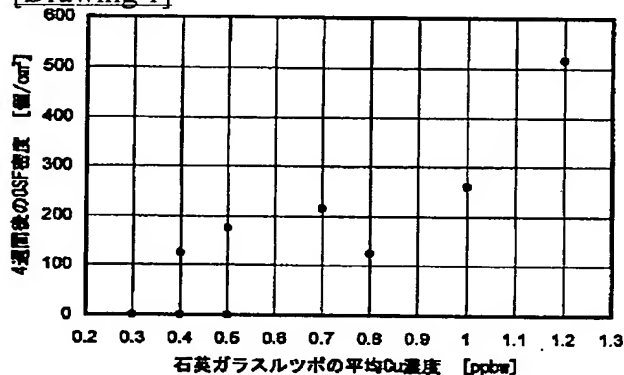
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

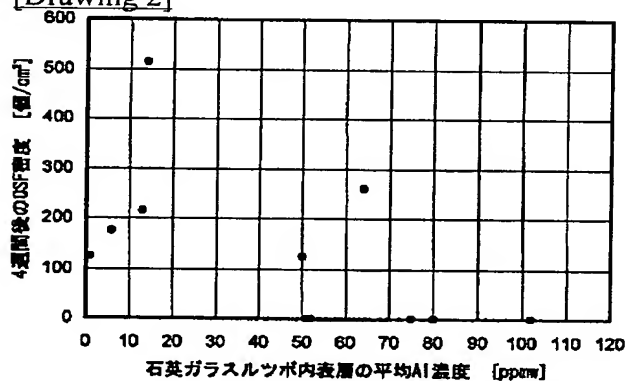
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

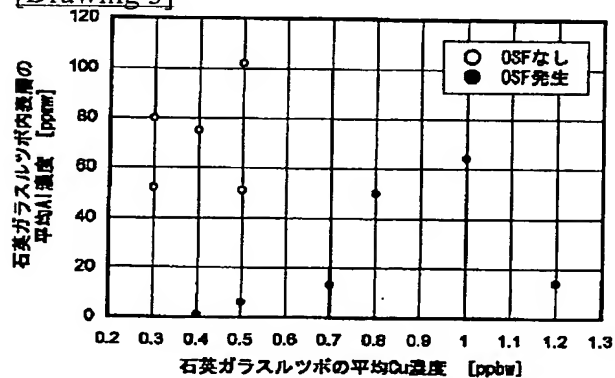
[Drawing 1]



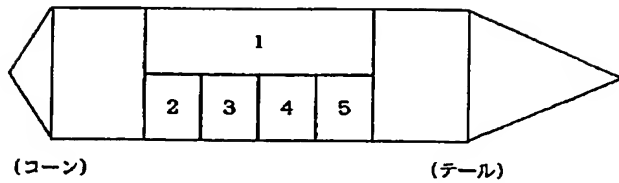
[Drawing 2]



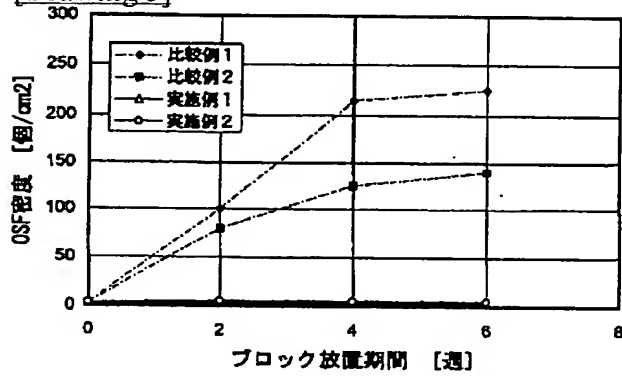
[Drawing 3]



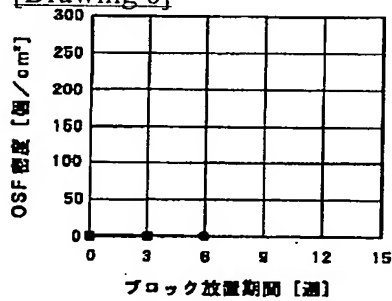
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73293

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/10				
C 0 3 B 20/00				
C 3 0 B 15/04				
29/06	5 0 2 B	9261-4G		
H 0 1 L 21/208	P			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-123556	(71) 出願人	000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月23日	(71) 出願人	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
(31) 優先権主張番号	特願平6-154576	(72) 発明者	佐藤 亘 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 150番地信越半導体株式会社白河工場内
(32) 優先日	平6(1994)7月6日	(72) 発明者	桜田 昌弘 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 150番地信越半導体株式会社白河工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶の製造方法及びこれに用いる石英ガラスルツボ

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶のO S F経時変化を防止する。

【構成】 内表面からその深さ方向におけるA 1濃度を、内表面から30μ mの範囲で平均濃度40〜 500ppmw、30μ mを越え1 mmまでの平均濃度を40ppmw未満とし、C uの濃度を内表面から外表面までの平均濃度で 0.5ppbw以下としたことを特徴とする石英ガラスルツボ、およびこの石英ガラスルツボを用いて、チョクラルスキー法によりN型シリコン単結晶を引き上げる。また、該石英ガラスルツボを使用した場合と同様のA 1濃度であるシリコン単結晶が製造されるように、内表面からその深さ方向におけるA 1濃度が内表面から30μ mの範囲で平均濃度40ppmw未満である石英ガラスルツボを使用する際に、A 1をドーブする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、石英ガラスツボの内表面からの深さ方向における A l 濃度を、内表面から 30 μ m の範囲で平均濃度 40 ~ 500 ppmw、30 μ m を越え 1 mm までの平均濃度を 40 ppmw 未満とし、C u の濃度を内表面から外表面までの平均濃度で 0.5 ppbw 以下である石英ガラスツボを使用することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項 2】 チョクラスキー法による N 型シリコン単結晶の製造方法であって、石英ガラスツボの内表面からの深さ方向における A l 濃度を、内表面から 30 μ m の範囲で平均濃度 40 ~ 500 ppmw、30 μ m を越え 1 mm までの平均濃度を 40 ppmw 未満とし、C u の濃度を内表面から外表面までの平均濃度で 0.5 ppbw 以下である石英ガラスツボを使用することを特徴とする N 型シリコン単結晶の製造方法。

【請求項 3】 チョクラスキー法による N 型シリコン単結晶の製造方法におけるドーピング剤は P (リン) であることを特徴とする請求項 2 記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項 4】 チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造に使用する石英ガラスツボにおいて、石英ガラスツボの内表面からその深さ方向における A l 濃度を、内表面から 30 μ m の範囲で平均濃度 40 ~ 500 ppmw、30 μ m を越え 1 mm までの平均濃度を 40 ppmw 未満とし、C u の濃度を内表面から外表面までの平均濃度で 0.5 ppbw 以下であることを特徴とする石英ガラスツボ。

【請求項 5】 チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、石英ガラスツボの内表面からの深さ方向における A l 濃度が内表面から 30 μ m の範囲で平均濃度 40 ppmw 未満である石英ガラスツボを使用する際に、請求項 4 記載の石英ガラスツボを使用した場合と同様の A l 濃度であるシリコン単結晶が製造されるように、A l をドーピングすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項 6】 チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、石英ガラスツボの内表面からの深さ方向における A l 濃度が内表面から 30 μ m の範囲で平均濃度 40 ppmw 未満である石英ガラスツボを使用する際に、ドーピングする A l の量の範囲を、下式から求められる坩堝からシリコン融液中に溶出する A l 重量 W を求めることによって算出することを特徴とする請求項 5 記載のシリコン単結晶の製造方法。

$$W = A \times t \times \rho \times C$$

ただし、W：坩堝からシリコン融液中に溶出する A l 重量

A：シリコン融液と石英ガラスツボの接触面積

t：石英ガラスツボの溶出肉厚

ρ：石英ガラスツボの密度

C：石英ガラスツボの表層アルミ濃度

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造方法及びこれに用いる石英ガラスツボに関するものである。

【0002】

【従来の技術】チョクラスキー法（引き上げ法）によって、石英ガラスツボ中のシリコン融液から引き上げられたシリコン単結晶には、いわゆる酸化誘起積層欠陥（以下、OSF という）が発生することがある。この OSF は、その後の集積回路素子製造において種々の障害をもたらす、集積回路素子の製造歩留りを著しく低下させるため、完全に OSF の発生しないシリコン単結晶が望まれる。近年は、原料たる多結晶シリコンの高純度化や坩堝内部材の高純度化、引き上げ条件の改善、さらには、使用石英ガラスツボの高純度化等により、OSF の発生はかなり減少していると言える。

【0003】ところが、N 型シリコン単結晶（一般に N 型シリコン単結晶とは、P、Sb、As など V 族のドーパントをドーピングしたシリコン単結晶をいう）においては、結晶引き上げ後、初期 OSF 検査では全く OSF の発生が認められなかったにもかかわらず、インゴット状態で長期間（例えば 1 ヶ月）常温で保存すると、その後の OSF 検査で OSF が多発することがあるという興味深い現象（以下、OSF 経時変化という）が発見された。これはシリコン単結晶中に含まれる微量不純物が常温保存中に徐々に拡散、凝集し、OSF の発生核を形成するためと考えられた。そこで、シリコン単結晶インゴットを保存する場合は低温貯蔵するか、早期に切断加工することで解決できることを見出し、先に提案した（特開平 5-58800 号）。

【0004】しかし、この先に提案した発明はあくまで OSF 経時変化を抑制する技術であって、OSF 経時変化を起さない完全に OSF の発生しない N 型シリコン単結晶を得るためには、OSF 経時変化を起ささせる原因を取り除かなければならない。また、先に提案した発明では低温貯蔵するのにコストがかかり、早期切断加工するのでは、生産計画やウェーハ保存法に大きな問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記問題点に鑑み例え常温で長期保存しても、OSF 経時変化の起らない、即ち完全に OSF の発生しないチョクラスキー法による N 型シリコン単結晶を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者はまずチョクラスキー法によるシリコン単結晶中に導入される金属不純物の発生源に注目した。

これまで不純物の発生源としては種々のものが検討されたが、近年は原料多結晶シリコンと引上げ炉材の高純度化が進んだので、微量とはいえ不純物を含んでおりシリコン融液中に内表面層が溶出する石英ガラスルツボが主要な不純物源であるという状況にあることがわかった。そこで、本発明者はOSF経時変化と使用した石英ガラスルツボの含有不純物との関係を種々調査した。その結果、1) Cu濃度とは正の相関があるので、この元素は平均濃度が0.5ppbw以下である必要があること、2) Alが必要であり、かつ、単に含まれていればよいのではなく、引き上げ初期に必要な量のほぼ全量が溶け込む必要があること、3) この前記二つの条件を満足することが特に重要で、その他の調査した不純物については、現在チョクラスキー法で一般に用いられている石英ガラスルツボ中の濃度(不純物元素各々1ppmw以下)では無相関であること、を見出した。

【0007】そこで本発明者は、従来の石英ガラスルツボに対し、単に高純度のものであれば良いというものではなく、1) Cuの平均濃度については低減化させ、2) Alの濃度についてはルツボの内表面近傍においてのみ高濃度とした石英ガラスルツボを使用することを発案し、本発明を完成させるに到った。

【0008】しかして、本発明の要旨は、Alの濃度を内表面から30μmの範囲で平均濃度40~500ppmw、30μmを越え1mmまでの平均濃度を40ppmw未満とし、Cuの濃度を内表面から外表面までの平均濃度で0.5ppbw以下としたことを特徴とする石英ガラスルツボであり、そしてチョクラスキー法によってN型シリコン単結晶を製造する方法において、この石英ガラスルツボを使用することを特徴とするN型シリコン単結晶の製造方法というものである。また、チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、石英ガラスルツボの内表面からの深さ方向におけるAl濃度が内表面から30μmの範囲で平均濃度40ppmw未満である石英ガラスルツボを使用する際に、該Al濃度を内表面から30μmの範囲で平均濃度40~500ppmw、30μmを越え1mmまでの平均濃度を40ppmw未満とした石英ガラスルツボを使用した場合と同様のAl濃度であるシリコン単結晶が製造されるように、Alをドーピングすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法というものである。これは具体的には、ドーピングするAlの量の範囲を、下式(1)から求められる坩堝からシリコン融液中に溶出するAl重量Wを求めることによって算出することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法である。

$$W = A \times t \times \rho \times C \quad \dots\dots (1)$$

ただし、W：坩堝からシリコン融液中に溶出するAl重量

A：シリコン融液と石英ガラスルツボの接触面積

t：石英ガラスルツボの溶出肉厚

ρ：石英ガラスルツボの密度

C：石英ガラスルツボの表層アルミ濃度

【0009】以下本発明につき、さらに詳細に説明する。従来の石英ガラスルツボの不純物レベルは、初期OSFの発生を防止するには、ほぼ満足する結果が得られるまでに、高純度化が図られている(表1参照)。しかし、N型シリコン単結晶におけるOSF経時変化を防止することはできない。そこで、本発明では、従来の石英ガラスルツボに対しCuについては高純度化を図り、Alについてはルツボ内表面近傍においてのみ高濃度とすることによって、OSF経時変化の起らないN型シリコン単結晶の製造を可能としたものである。

【0010】

【作用】図1から判るように、OSF経時変化を防止するためには、Cuの平均濃度を減少させる必要がある。しかし、Cuの平均濃度を0.5ppbw以下と極めて高純度としても、OSF経時変化の起こることがあることが判る。そこで、更に詳細に調査した所、図2に示した通り、石英ガラスルツボ中の内表面層のAl濃度とOSF経時変化には負の相関があり、AlがOSF経時変化を抑制する作用があることが判った。この現象の理論は今の所明らかでないが、OSF経時変化の結果とAl-Cu濃度の関係を調べたところ図3のようになり、OSF経時変化を完全に防止するためには、Cuの平均濃度を0.5ppbw以下、Alの濃度を40ppmw以上とすれば良いことが判明した。

【0011】これは、N型シリコン単結晶中のCuの量を減少させ、その拡散、凝集量を減少させ、かつこれを抑制するAlの量を所定量とすれば、完全にOSF経時変化を起こさないN型シリコン単結晶が得られることを意味する。そこで、本発明では石英ガラスルツボの不純物を一律に減少させるのではなく、Cuについて高純化を計り(0.5ppbw以下)、Alについては一定値に保つか、石英ルツボがそのようなAlを含有していない場合は、その分の補償用のAlを故意にドーピングすることとした。但し、Alはシリコン単結晶に対しP型ドーパントとして作用するため、N型シリコン単結晶製造においては、抵抗値制御等の問題から、多量に存在することは好ましくない。よって、Alについては、N型シリコン単結晶製造に悪影響を及ぼさない限度に抑える必要があり、したがって内表面から深さ方向に30μmまでの平均濃度で40~500ppmw、好ましくは50~150ppmw、30μmを越え1mmまでの部分で平均濃度40ppmw未満、好ましくは10ppmw以下程度に保つのがよい。また石英ガラスルツボがそのようなAlを含有せず、Alの平均濃度が40ppmw未満である場合、(例えば合成石英ルツボ、従来ルツボの内表面偏析層をエッチングしたもの(特開昭63-166791号公報参照)。)には従来石英ルツボの内表面に偏析含有されるAlの濃度(40~500ppmw)との差を補償すべく、Alを故意にドーピングすることとしたのである。尚、本発明では、Cu、Al以外の不

純物については、従来石英ガラスルツボが含有する濃度の範囲ではOSF経時変化と相関が見られないため、従来石英ガラスルツボと同レベルであると、さらに高純度化が計られてあるとは問わないが高純度であることが望ましい。

【0012】ここで、Cuの含有濃度については、石英ガラスルツボ全体での濃度が問題となり、Alについてはチョクラスキー法で単結晶引き上げ終了までに溶解する石英ガラスルツボ内表面層においての濃度及び分布が問題となる。というのは、Alについては、チョクラスキー法による単結晶の引き上げ中、石英ガラスルツボ内で拡散せず、石英ガラスルツボの使用の前後でその含有濃度分布に変化が生じないが、Cuは石英ガラスルツボ内で拡散し、石英ガラスルツボの使用前後で濃度分布が変ってしまうからである。従って、本発明の目的を達成するためには、Alについては、石英ガラスルツボ内表面層においてのみ偏析しているものとすればよいが、Cuについては石英ガラスルツボ全体の濃度を低減させる必要がある(特開平4-108683号参照)。

【0013】次に、本発明の石英ガラスルツボの製法について述べる。従来の石英ガラスルツボ(天然石英製)を超高純度化するには、ルツボの内表面層にルツボ熔融中に堆積したアルミニウムを取り除く必要があった。このことは特開昭63-166791号公報に開示されているとおりである。内表面偏析の原因が不明であったので、生成しないようには出来ずにあとで取り除くしかなかった。このように、引き上げ法に用いられる高純度石英ガラスルツボの製法としては、一般的には天然石英原料粉を高純度化して、成形熔融中に表面偏析する元素は後工程で取り除いて超高純度化することが知られている。本発明者は限りなく高純度の天然石英ガラスルツボを上記のようにして試作した。また、更に高純度である合成石英ガラスルツボも用意してN型シリコン単結晶を引き上げた。すると予想に反し、これらのルツボはOSF経時変化にむしろ害があることを発見し、その理由を研究した結果、内表面層に堆積するアルミニウムはOSF経時変化の抑制に寄与するものであって、ルツボに残しておいた方がよいことを見出した。更に、ただあれば良いのではなくて表層の約30μm以内のところであって、単結晶の引き上げを開始する以前にシリコン融液に移行している必要があることを知見した。もちろん他の元素については高純度であることが必要であるが、一般論として高純度の方がよいというものではなく、特にCuが0.5ppbw以下であることがN型シリコン単結晶を製造するのに必須の条件であることを見つけた。

【0014】天然水晶粉をフッ酸と硝酸で洗浄した後、ハロゲン元素を含む雰囲気(例えばHClとCl₂の混合雰囲気)で1,000°Cから1,300°Cで加熱し、更に再びフッ酸で洗浄するとCu濃度が0.3ppbw以下の高純度水晶粉となる。このときAlのような3b族元素は減少し

ない。たとえば前記処理前にAlが12ppmwである原料を処理してもAlの濃度は変化しない。アルカリ金属、Cu、Fe、Niなどが特に純化される元素である。この高純度水晶粉を垂直軸の廻りに回転するモールド中に成形し、内側から加熱して熔融ガラス化すると石英ガラスルツボが得られる。ルツボ表面が2,200°C程度でルツボを製造すると内表面から30μmのAl平均濃度は50ppmw程度まで濃縮される。2,300°Cで5分以上加熱を続けると徐々にAl濃度が増加し、300ppmw程度までに達する。加熱が30分以上になるとAlが内部に拡散するためか40μm以上深い所のAl濃度も増加して、本発明の効果が十分発揮されない。ルツボの口径に応じてチャージ量が変わるので必要な表面偏析量も変わるから、ルツボ熔融の温度と時間を最適化する必要がある。

【0015】本発明においては、単結晶の引き上げ開始前までに所望の量のAlが溶湯に取り込まれ、その後この濃度が極端に増加しないことが必要なので、シリコン単結晶引き上げ開始前に石英ルツボが溶解する内表面層約30μm以内にAlが集中している必要がある。こうして、本発明の内表面層約30μm内にAlの偏析した石英ルツボを得ることができるが、偏析層の厚さは、30μmより薄い分にはかまわないが厚い場合は、単結晶の引き上げを開始する前までに石英ガラスルツボの偏析内表面がその厚さまで溶解している必要があるので、多結晶シリコンの溶解時間を長めにする等の調節が必要となる。要は、単結晶の引き上げ開始までに偏析層をすべて溶解しておけばよい。

【0016】また内表面にAlの偏析のない表面偏析を総て取り除いた天然石英ガラスルツボや、そもそもAlを深さ方向に30μmまでの平均濃度で40ppmw未満しか含有しない合成石英ガラスルツボにおいては、その内表面に所望の量のAlを含有した層をドーブ法で付けることによって、本発明の石英ガラスルツボを製造することもできる。この時コーティング膜が剥離しないために膜の厚さについては5μm程度が好ましい。ドーブ法としては、1)多結晶原料を石英ガラスルツボ内へ充填する際に、Alドーブ剤を該ルツボの底へ入れておく方法、及び2)シリコン原料が融解して融液となった後、ドーブ剤投入装置を使用して投入する方法との二通りの方法がある。ドーブ剤としては粉末状Alが溶解も速いので好適であり、ドーブ剤投入装置で投入すると粉末が飛散するので、1)の原料充填時にドーブ剤を石英ガラスルツボの底へ入れておく方が良い。

【0017】ドーブに要するAl重量の算定は以下の方法によって行う。坩堝からシリコン融液中に溶出するAl重量は、

$$W = A \times t \times \rho \times C \quad \cdots \cdots (1)$$

として算出される。ただし、

W: 坩堝からシリコン融液中に溶出するAl重量

A: シリコン融液と石英ガラスルツボの接触面積

t : 石英ガラスルツボの溶出肉厚

ρ : 石英ガラスルツボの密度

C : 石英ガラスルツボの表層アルミ濃度

ここで、 $t = 30 \mu\text{m}$ 、Cを40~500ppmwとすれば、内表面から深さ方向に30 μm までのA1平均濃度40~500ppmwである坩堝からシリコン融液中に溶出するA1重量の範囲が求められる。この値からドーブに要するA1重量を算定する。

【0018】尚、石英ガラスルツボの口径が変化すると接湯面積と湯体積の比が変化するので、湯中のA1の濃度が所定の値であるよう設計変更することは言うまでもない。また、本発明の石英ガラスルツボを、N型シリコン単結晶の引き上げに限らず、P型シリコン単結晶の引き上げに用いても何ら不都合は生じない。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を、その代表例につき説明する。

(実施例1、2、比較例1、2)まず、四種類の石英ガラスルツボ(18" ϕ)を用意した。二つは本発明の石英ガラスルツボであり、そのうちの一つはHC1とC1、*20

*の混合雰囲気中／1,200°Cで処理した高純度水晶粉を2,230°Cで熔融ガラス化して製造したルツボ(実施例1：内表面層A1偏析あり、Cu \leq 0.5ppb)、もう一つは合成石英ガラスルツボの内表面にA1ドーブシリカをゾルゲル法でコートしたルツボ(実施例2)、別の二つは従来の天然石英ガラスルツボ(比較例1：内表面層A1偏析あり、Cu $>$ 0.5ppb)と、合成石英ガラスルツボ(比較例2：内表面層A1偏析なし、Cu $<$ 0.5ppb)である。これらの含有不純物濃度を表1に示した。

【0020】なお、石英ガラスルツボ中のA1濃度の測定は、内表面を38%フッ酸で厚さ30 μm を溶出し、この溶液中のA1とSiを原子吸光光度法で測定し、計算により厚さ30 μm 中のA1濃度を求めた。更にルツボ内表面の厚さ1mmを切り出し、フッ酸で表面の30 μm を取り除いたサンプルについてA1のバルク濃度を求めた。また、Cu、B、Ni、Fe、Cr、Na、K及びLiの測定にはルツボ内表面から外表面まで含むすべてのサンプルについての平均濃度で求めた。

【0021】

【表1】

(A1以外はppbw)

	A1 (ppmw)		Cu	B	Ni	Fe	Cr	Na	K	Li	初 期 O S F	O S F 経時変化
	内表面 ~30 μm	バルク										
従来石英ルツボ 一般純度(*1)	(12)		>0.5	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	×
比較例1 (従来天然石英ルツボ)	250	6	1.0	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	×
比較例2 (合成石英ルツボ)	<1	<1	0.4	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	△
実施例1 (天然石英ルツボ)	102	5	0.5	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	○
実施例2 (合成石英ルツボ)	80	<1	0.3	<200	<2	<200	<20	<100	<100	<300	○	○

A1のバルク濃度は30 μm ~1mmの平均濃度

(○:発生せず ×:発生)

Cu、B、Ni、Fe、Cr、Na、K及びLiの濃度はルツボ全体の平均濃度

*1:一般純度はルツボ全体の平均濃度を示した

【0022】前記四種類の石英ガラスルツボを用い、一般のチョクラスキー法に基づきN型シリコン単結晶(原料多結晶シリコン60kgチャージ、45kg単結晶引き上げ、Pドーブ、直径6インチ、方位<100>)を引き上げ、それぞれOSF密度が経時的にどのように変化するか調べた。尚、石英ガラスルツボ以外の起因にもとづく不純物の影響を除去するため、原料多結晶シリコン及び炉内部材については、超高純度品を用いた。

【0023】そして、前記四種類の石英ガラスルツボから引き上げられた四種のシリコン単結晶インゴットそれぞれを引き上げ後ただちに図4に示すように5つのブロックに分割し、ブロック1、2、3、4、5それぞれに下記の処理を施してOSF密度を測定した。

【0024】ブロック1については、分割後すぐに2mm

厚にスライスし、その表面を鏡面加工した後、800°Cから1,200°Cまで温度勾配10°C/minで昇温し、1,200°CにおいてウェットO₂の状態下で100分間保持し、次いで、温度勾配1.5°C/minで800°Cに降温し、次いで常温まで冷却し取り出した。その後、フッ酸により酸化膜を除去し、セコエッチング液中に2分間浸してセコエッチングを行い、光学顕微鏡でOSF密度を測定した。データは全測定値のMAX値とし、これをOSFの発生密度の初期値とした。

【0025】ブロック2、3、4、5については、ブロック2、3、4、5を常温(23°C)のままそれぞれ2週間、4週間、6週間放置後、2mm厚にスライスし、その表面を鏡面加工した後、ブロック1と同じ処理をしてOSFの発生密度を測定した。そして、それぞれにおい

て、全測定値のMAX値をデータとし、この値からOSF発生密度の初期値を差し引いた値を時系列データとしてプロットしたものを図5に示した。

【0026】(実施例3)内表面から深さ方向に $30\mu\text{m}$ までのAl平均濃度が 40ppmw 未満である合成石英ガラスルツボ(比較例2)を用いるために、まずAl平均濃度 $40\sim 500\text{ppmw}$ である坩堝からシリコン融液に溶出するAl重量 W を算出する。 $18''$ 石英ルツボで 55kg のシリコン融液を収容している場合、前出の式(1)において接触面積 $A = 3218.82\text{cm}^2$ 、溶出肉厚 $t = 30\mu\text{m} = 3 \times 10^{-3}\text{cm}$ 、密度 $\rho = 2.3\text{g/cm}^3$ とし、更にAl濃度 $C = 40\text{ppmw} = 4 \times 10^{-5}$ であるとすると、

$$W = A \times t \times \rho \times C = 0.89\text{mg}$$

また、Al濃度 $C = 500\text{ppmw} = 5 \times 10^{-4}$ であるとすると、

$$W = 11.13\text{mg}$$

と算出される。すなわち表層Al濃度が $40\sim 500\text{ppmw}$ であるルツボからシリコン融液中に溶出するAl重量 W が、およそ $0.89\text{mg} \sim 11.13\text{mg}$ の範囲であることがわかった。合成石英ガラスは前述のとおりAlの偏析はないので、この範囲の重量に相当するAlの高純度粉末を合成石英ガラスルツボ(比較例2)内に投入すればよいことになる。

【0027】予め高純度Al(形状:パウダー、純度:99.99%、主な含有不純物:Si $2 \times 10^{-4}\%$ 、Cu $2 \times 10^{-4}\%$) 4mg を原料多結晶シリコンと共に、合成石英ガラスルツボ(Cu $< 0.5\text{ppb}$)内にドーブした以外は、比較例2と全く同様にして、引き上げた結晶にN型OSF経時変化が生じるかを見た。

【0028】図5から判るように、比較例1、2では、4週間後のOSF検査で大巾なOSF密度の増殖が見ら*

れたが、本発明の石英ガラスルツボ(実施例1、2)による結晶では、6週間後の検査でも全くOSFの増殖が見られない。特に、合成石英ガラスルツボ(比較例2)の結晶では、表1のデータに示される通りCu濃度が少ないにもかかわらず、OSFの増殖が見られる。また図6からわかるように、6週間経過した段階では、従来ルツボ並みにAlをドーブした場合は、同じくルツボを合成石英とし、かつAlがドーブされていない比較例2と異なり、全くOSF経時変化が起こらない。

10 【0029】

【発明の効果】本発明のシリコン単結晶の製造方法及び石英ガラスルツボによれば、チョクラスキー法によるN型シリコン単結晶のOSF経時変化を完全に防止することができる。従って、シリコン単結晶の製造歩留りが向上する上、ひいては集積回路素子の製造歩留りの向上が計られるためコストの低減に資する。さらにN型シリコン単結晶の保存が容易で、保管コストの低減、適正製品在庫管理ができるため生産計画も容易となる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】石英ガラスルツボ含有Cu濃度と4週間後のOSF密度との相関図である。

【図2】石英ガラスルツボ含有Al濃度と4週間後のOSF密度との相関図である。

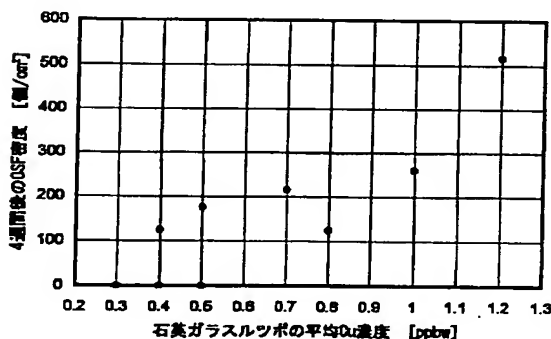
【図3】OSF経時変化の結果と、Al-Cu濃度の関係を示した図である。

【図4】OSF経時変化の測定試料を作成する方法を示すシリコン単結晶の模式図である。

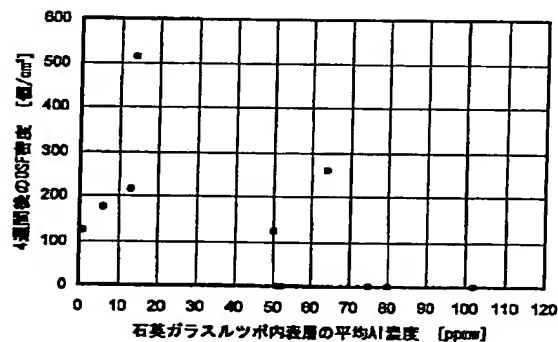
【図5】実施例1、2、比較例1、2の各ルツボのOSF経時変化を測定した結果を示した図である。

【図6】実施例3のルツボのOSF経時変化を測定した結果を示した図である。

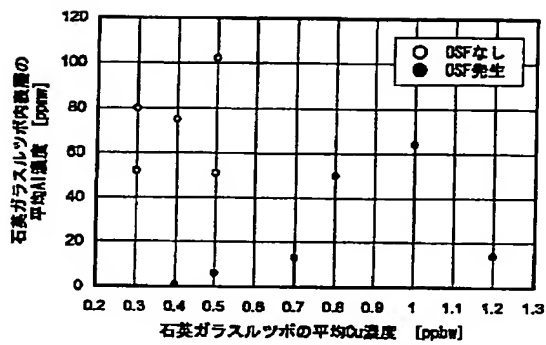
【図1】



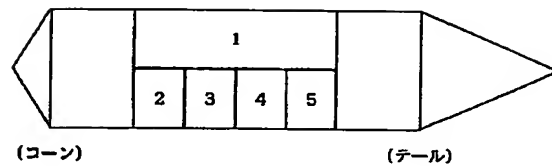
【図2】



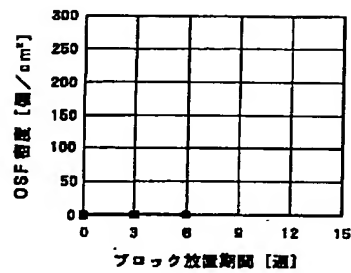
【図3】



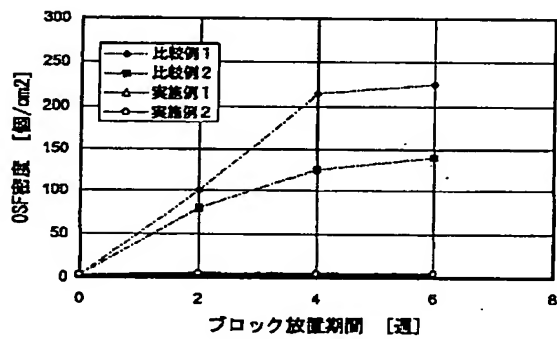
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 友彦
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平
 150番地信越半導体株式会社白河工場内

(72)発明者 剣持 克彦
 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越
 石英株式会社石英技術研究所内